

Stripping liquid for photoresist and photoresist stripping method using said stripping liquid

Publication number: CN1428659

Publication date: 2003-07-09

Inventor: KAZUMASA WAKIYA (JP); SHIGESHI YOKOI (JP)

Applicant: TOKYO APPLIED CHEMICAL INDUSTR (JP)

Classification:

- international: C11D1/62; C11D7/32; C11D11/00; G03F7/42;
C11D1/38; C11D7/22; C11D11/00; G03F7/42; (IPC1-7):
G03F7/42

- european: C11D1/62; C11D7/32; C11D11/00B2D8; G03F7/42L3;
G03F7/42L4

Application number: CN20021041841 20020823

Priority number(s): JP20010397568 20011227

Also published as:



US2003138737 (A1)

DE10239768 (A1)

CN1224864C (C)

Report a data error here

Abstract not available for CN1428659

Abstract of corresponding document: **US2003138737**

A photoresist stripping solution comprising (a) a specified quaternary ammonium hydroxide, such as tetrabutylammonium hydroxide, tetrapropylammonium hydroxide, methyltributylammonium hydroxide or methyltripropylammonium hydroxide, (b) a water-soluble amine, (c) water, (d) a corrosion inhibitor and (e) a water-soluble organic solvent, the compounding ratio of component (a) to component (b) being in the range of from 1:3 to 1:10 by mass, as well as a method of stripping photoresists using the solution. The stripping solution of the invention assures effective protection of Al, Cu and other wiring metal conductors against corroding as well as efficient stripping of the photoresist film, post-ashing residues such as modified photoresist film and metal depositions. It also assures efficient stripping of Si-based residues and effective protection of the substrate (particularly the reverse side of a Si substrate) from corroding.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.⁷
G03F 7/42



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02141841.1

[43] 公开日 2003 年 7 月 9 日

[11] 公开号 CN 1428659A

[22] 申请日 2002.8.23 [21] 申请号 02141841.1

[30] 优先权

[32] 2001.12.27 [33] JP [31] 397568/2001

[71] 申请人 东京应化工业株式会社

地址 日本神奈川县

[72] 发明人 肋屋和正 横井滋

[74] 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司
代理人 吴磊

权利要求书 2 页 说明书 21 页

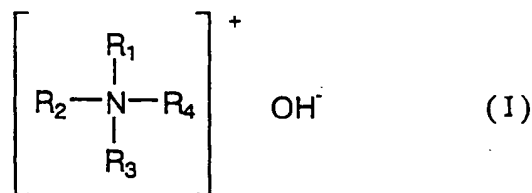
[54] 发明名称 光刻胶用剥离液和使用该剥离液的光刻胶剥离方法

[57] 摘要

本发明提供这样一种光刻胶用剥离液，其中含有(a)氢氧化四丁基铵、氢氧化四丙基铵、氢氧化甲基三丁基铵、氢氧化甲基三丙基铵等季铵氢氧化物、(b)水溶性胺、(c)水、(d)防腐剂、以及(e)水溶性有机溶剂，(a)成分与(b)成分的配合比例为(a)成分：(b)成分=1：3~1：10(质量比)。另外还提供使用该剥离液的光刻胶剥离方法。本发明的剥离液对于 Al 和 Cu 等金属布线的防腐蚀性、以及对于光刻胶膜和灰化残渣物、金属淀积物的剥离性优良。另外，对于 Si 类残渣物的剥离性和对于基板(特别是 Si 基板内面)的防腐蚀性也优良。

ISSN 1000-8427 4

1. 一种光刻胶用剥离液，其中含有 (a) 下述通式 (I) 表示的季铵氢氧化物、(b) 水溶性胺、(c) 水、(d) 防腐蚀剂、以及 (e) 水溶性有机溶剂，(a) 成分与 (b) 成分的配合比例为 (a) 成分：(b) 成分 = 1:3 ~ 1:10 (质量比)，



10

式中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 各自独立地表示烷基或羟烷基，其中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 中的至少1个表示碳原子数为3以上的烷基或羟烷基。

2. 权利要求1中所述的光刻胶用剥离液，其中，(a)成分为选自氢氧化四丁基铵、氢氧化四丙基铵、氢氧化甲基三丁基铵、以及氢氧化甲基三丙基铵中的至少1种。

15

3. 权利要求1中所述的光刻胶用剥离液，其中，(b)成分为选自单乙醇胺、2-(2-氨基乙氧基)乙醇、以及N-甲基乙醇胺中的至少1种。

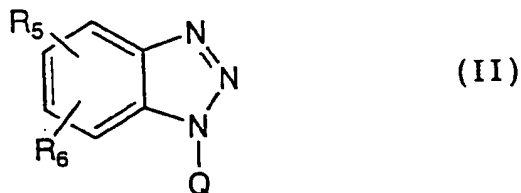
4. 权利要求1或2中所述的光刻胶用剥离液，其中，(d)成分为选自芳香族羟基化合物、苯并三唑类化合物、以及含巯基化合物中的至少1种。

20

5. 权利要求4中所述的光刻胶用剥离液，其中，芳香族羟基化合物为选自邻苯二酚、连苯三酚、以及没食子酸中的至少1种。

6. 权利要求4中所述的光刻胶用剥离液，其中，苯并三唑类化合物为下述通式 (II) 表示的化合物：

25



式中, R_5 、 R_6 各自独立地为氢原子、取代或非取代的碳原子数 1~10 的烷基、羧基、氨基、羟基、氰基、甲酰基、磺酰烷基或者磺基; Q 为氢原子、羟基、取代或非取代的碳原子数 1~10 的烷基(其结构也可以含有酰胺键、酯键)、芳基或下述式 (III) 表示的基团:

5



式 (III) 中, R_7 表示碳原子数 1~6 的烷基; R_8 、 R_9 各自独立地表示氢原子、羟基或者碳原子数 1~6 的羟烷基或烷氧烷基。

10

7. 权利要求 4 中所述的光刻胶用剥离液, 其中, 苯并三唑类化合物为选自 1-(2,3-二羟基丙基)苯并三唑、2,2'-{[(4-甲基-1H-苯并三唑-1-基)甲基]亚氨基}双乙醇、以及 2,2'-{[(5-甲基-1H-苯并三唑-1-基)甲基]亚氨基}双乙醇中的至少 1 种。

15

8. 权利要求 4 中所述的光刻胶用剥离液, 其中, 含巯基化合物为 1-硫代甘油。

9. 一种光刻胶的剥离方法, 其中包括在基板上形成光刻胶图案, 将该光刻胶图案作为掩模, 对基板进行蚀刻后, 用权利要求 1~8 任一项中所述的光刻胶用剥离液将光刻胶图案从基板上剥离下来。

20

10. 一种光刻胶的剥离方法, 其中包括在基板上形成光刻胶图案, 将该光刻胶图案作为掩模, 对基板进行蚀刻, 接着对光刻胶图案进行等离子体灰化处理, 然后用权利要求 1~8 任一项中所述的光刻胶用剥离液将等离子体灰化处理后的残渣物从基板上剥离下来。

11. 权利要求 9 或 10 中所述的光刻胶剥离方法, 其中, 基板上至少具有 Al 布线、Cu 布线中的任一种金属布线。

25

12. 权利要求 9 或 10 中所述的光刻胶剥离方法, 其中, 基板上具有 Si 类层间膜。

13. 权利要求 9 或 10 中所述的光刻胶剥离方法, 其中, 基板为 Si 基板。

光刻胶用剥离液和使用该剥离液的光刻胶剥离方法

5 技术领域

本发明涉及光刻胶用剥离液和使用该剥离液的光刻胶剥离方法。更详细地说，涉及适用于制造 IC 和 LSI 等半导体元件或液晶面板元件的光刻胶用剥离液以及使用该剥离液的光刻胶剥离方法。

10 背景技术

IC 和 LSI 等半导体元件或液晶面板元件的制造，是将光刻胶均匀涂布到采用 CVD 蒸镀等方法在硅晶片等基板上形成的导电性金属膜或 SiO₂ 膜等绝缘膜上，选择性地使其曝光，进行显影处理后，形成光刻胶图案，将该图案作为掩模，对上述 CVD 蒸镀的导电性金属膜或绝缘膜选择性地

15 进行蚀刻，形成微细电路后，用剥离液将不要的光刻胶层除去。

近年来，随着集成电路的高密度化，能够更高密度地进行微细蚀刻的干蚀刻成为主流。另外，在蚀刻后除去不要的光刻胶层时，一般进行等离子体灰化处理。经过这些蚀刻、灰化处理，变质膜的残留物作为侧壁呈角状残留在图案的侧壁和底部等处，或者来自其他成分的残渣物附着而残留着，而且由于金属膜的蚀刻，还会产生金属淀积物。因此，如果

20 不将它们完全除去，就会产生在半导体制造时导致生产率降低等问题，因此也有必要将这些灰化后的残渣物剥离。

特别是近年来，随着半导体元件的高度集成化和芯片尺寸缩小化，在布线电路的微细化和多层化的发展过程中，出现由半导体元件中使用的金属膜的电阻（布线电阻）和布线容量所引起的布线延迟等问题。因此，曾提出作为布线材料使用电阻比以往主要使用的铝（Al）的电阻还要小的金属、例如铜（Cu）等的方案，最近，使用铝布线（Al、Al 合金等以 Al 为主要成分的金属布线）的和使用 Cu 布线（以 Cu 为主要成分

25 的金属布线）的 2 种器件已得到应用。除了要求防止这两种器件发生腐

蚀以外,还要求有效地防止器件上存在的其他金属发生腐蚀,希望进一步提高光刻胶层和灰化后残渣物的剥离效果以及金属布线的防腐效果。

在形成 Cu 金属布线的过程中,从其耐蚀刻性等观点考虑,一般采用双面金属镶嵌(デュアルダマシン)法。作为双面金属镶嵌法提出了各种各样的方法,举个例子,在基板上设置 Cu 层后,将低介电体膜(SOG 膜等)、绝缘膜(SiN 膜、SiO₂膜等)等层间膜多层叠层后,在最上层设置光刻胶层,接着对该光刻胶层选择性地进行曝光,经过显影后,形成光刻胶图案。将该光刻胶图案作为掩模,将低介电体膜、绝缘膜等蚀刻后,采用灰化处理等来剥离光刻胶图案,由此在基板上的 Cu 层上形成通路孔。接着,在残留下来的多层叠层的最上层形成新的光刻胶层,对其选择性地进行曝光,经过显影后,形成新的光刻胶图案。将该光刻胶图案作为掩模,只将规定层的低介电体膜、绝缘膜等蚀刻后,采用灰化处理等来剥离光刻胶图案,由此形成连通上述通路孔的布线用的沟(沟槽)。采用电镀等方法在这些通路孔或布线用沟槽内填充 Cu,形成多层 Cu 布线。

在这种双面金属镶嵌法中,经过形成上述通路孔的蚀刻、灰化处理,容易产生 Cu 类残渣物(Cu 淀积物),而且经过形成布线用沟槽的蚀刻、灰化处理,容易产生来自低介电体膜、绝缘膜的 Si 类残渣物(Si 淀积物),它们往往在沟槽开口部的外周形成作为 Si 淀积物的残渣。因此,如果不能将它们完全除去,就会产生在半导体制造时导致生产率降低等问题。

应予说明,来自低介电体膜、绝缘层的 Si 类残渣(Si 淀积物)的发生,并不限于采用双面金属镶嵌法的场合,只要是使用 Si 类层间膜来形成金属布线,就一定会产生 Si 类残渣。

现在的光蚀刻技术中,随着图案微细化、基板多层化的发展、形成基板表面的材质的变化,要求光刻胶剥离技术满足更加严格的条件。而且,在作业环境上,当然要求毒性和爆炸性等危险性小、并且操作容易的光刻胶剥离液。

在这种状况下,作为能够满足上述各种要求的光刻胶和灰化后的残

渣物的剥离液，目前提出了以季铵氢氧化物、水溶性胺等为主要成分的各种剥离液（特开平 1-502059 号公报、特开平 6-202345 号公报、特开平 7-28254 号公报、特开平 7-219241 号公报、特开平 8-262746 号公报、特开平 10-289891 号公报、特开平 11-251214 号公报、特开平 2000-164597 号公报、以及特开平 2001-22096 号公报等）。

但是，当使用这些公报中所公开的剥离液时，如果将光刻胶膜和灰化后的残渣物的剥离性（特别是 Si 类残渣物的剥离性）提高到足够高的程度，则对 Si 基板（特别是基板内面）的防腐蚀性就不足，因此就必须在一定程度上牺牲对 Si 类残渣物的剥离性。

10 但是，最近发展到微细化、多层化的半导体元件制造业中的光蚀刻法，希望一种即使牺牲对 Si 类残渣物的剥离性也不会将其抑制很低的、能够解决 Si 类残渣物的剥离和 Si 基板的腐蚀二者的剥离液。

另外，也曾提出含羟胺体系的剥离液，但它们为原材料时的爆炸危险性高，在精制剥离液阶段因为是毒性物品或者危险物品而不易操作。

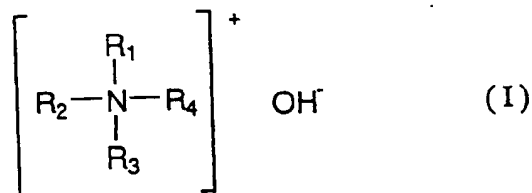
15

发明内容

本发明是鉴于上述情况而完成的，目的是提供一种在最近的用于形成微细化、多层化的半导体、液晶显示元件的光蚀刻技术中，对 Al 和 Cu、进而对其他金属布线的防腐蚀性、以及光刻胶膜和灰化残渣物、金属淀积物的剥离性优良的光刻胶剥离液。进而提供一种在设置有绝缘膜（SiO₂膜等）、低介电体膜（SOG 膜等）等的 Si 类层间膜的基板上形成金属布线的过程中，来自这些 Si 类层间膜的 Si 类残渣物的剥离性和基板（特别是 Si 基板内面）的防腐蚀性皆优良且能够达到良好平衡的光刻胶用剥离液。另外，还提供一种使用上述光刻胶用剥离液的光刻胶剥离方法。

25

为了解决上述的课题，本发明提供这样一种光刻胶用剥离液，其中含有（a）下述通式（I）表示的季铵氢氧化物、（b）水溶性胺、（c）水、（d）防腐蚀剂、以及（e）水溶性有机溶剂，（a）成分与（b）成分的配合比例为（a）成分：（b）成分 = 1:3 ~ 1:10（质量比）。



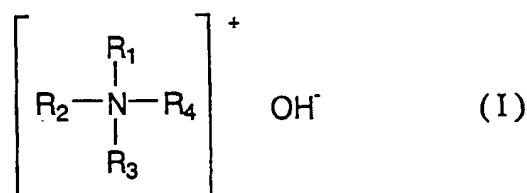
- 5 [式中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 各自独立地表示烷基或羟烷基 (其中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 中的至少 1 个表示碳原子数为 3 以上的烷基或羟烷基)]

另外, 本发明还提供这样一种光刻胶剥离方法: 在基板上形成光刻胶图案, 把该光刻胶图案作为掩模, 将基板蚀刻后, 用上述光刻胶用剥离液将光刻胶图案从基板上剥离下来。

- 10 另外, 本发明还提供这样一种光刻胶剥离方法: 在基板上形成光刻胶图案, 把该光刻胶图案作为掩模, 将基板蚀刻, 接着对光刻胶图案进行等离子体灰化处理后, 用上述光刻胶用剥离液将等离子体灰化后的残渣物从基板上剥离下来。

以下详细说明本发明。

- 15 本发明中, (a) 成分为下述通式 (I) 表示的季铵氢氧化物:



- 20 [式中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 各自独立地表示烷基或羟烷基 (其中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 中的至少 1 个表示碳原子数为 3 以上的烷基或羟烷基)]

作为上述通式 (I) 表示的季铵氢氧化物, 具体地优选为选自氢氧化四丁基铵、氢氧化四丙基铵、氢氧化甲基三丁基铵、以及氢氧化甲基三丙基铵中的至少 1 种。

- 25 使用以往的光刻胶用剥离液中通用的氢氧化四甲基铵、氢氧化四乙基铵、氢氧化甲基三乙基铵、或者氢氧化二甲基二乙基铵等的场合下, 这些化合物对于 Si 类残渣物具有很高的除去性能, 而对 Al、Cu、Si 等的腐蚀强, 存在着易发生腐蚀和损伤等问题。与此相反, 本发明中使用的 (a) 成分, 不仅对 Si 类残渣物的除去性能高, 而且对 Al、Cu、Si

等的腐蚀温和。因此,通过使用(a)成分,可以使Si类残渣物的剥离和对Si基板的防腐以及对Al、Cu等金属布线的防腐蚀性分别达到良好的平衡,从而提高作为光刻胶剥离液的剥离完成度。(a)成分可以使用1种或者2种以上。

- 5 本发明的剥离液中,(a)成分的配合量优选为1~20质量%,特别优选为2~10质量%。如果(a)成分的配合量过少,则整体的剥离能力往往不足,而如果过多,则基板易发生腐蚀。

作为(b)成分的水溶性胺,可以举出单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、2-(2-氨基乙氧基)乙醇、N,N-二甲基乙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺、N,N-二丁基乙醇胺、N-甲基乙醇胺、N-乙基乙醇胺、N-丁基乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、单异丙醇胺、二异丙醇胺、三异丙醇胺等链烷醇胺类;二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、丙二胺、N,N-二乙基乙二胺、1,4-丁二胺、N-乙基-乙二胺、1,2-丙二胺、1,3-丙二胺、1,6-己二胺等多亚烷基多胺类;2-乙基-己胺、二辛基胺、三丁胺、三丙胺、三烯丙基胺、庚胺、环己胺等脂肪族胺;苺胺、二苺基胺等芳香族胺类;哌嗪、N-甲基-哌嗪、甲基-哌嗪、羟乙基哌嗪等环状胺类等。其中,从对金属布线的防腐蚀性的观点考虑,优选使用单乙醇胺、2-(2-氨基乙氧基)乙醇、N-甲基乙醇胺。(b)成分可以使用1种或2种以上。

- 20 (b)成分的配合量,相对于(a)成分而言,按质量比计,为3~10倍量,优选为4~9倍量。(b)成分相对于(a)成分的配合量不足3倍量时,整体的剥离能力不足,而超过10倍量时,对基板的防腐蚀性不充分。

应予说明,也可以根据作为(b)成分的各化合物所具有的对Al和Cu等金属或Si等的腐蚀强度来调整各自的最佳配合量。例如,作为(b)成分使用单乙醇胺的场合下,从它的腐蚀力的强度考虑,最佳配合量优选为相对于(a)成分约3~6倍量左右,使用2-(2-氨基乙氧基)乙醇的场合下,优选为(a)成分的约4~8倍量左右。另外,使用腐蚀力弱的N-甲基乙醇胺的场合下,优选为约5~10倍量,特别优选为5~9

倍量左右。

作为(c)成分的水,是本发明剥离液中的其他成分中所必然含有的,但也可以进一步添加以调整它的量。在本发明的剥离液中,(c)成分的配合量优选为10~50质量%,特别优选为20~45质量%。如果(c)成分的配合量过少,则残渣物的剥离性降低,而如果过多,则Al和Cu等各种金属容易被腐蚀。

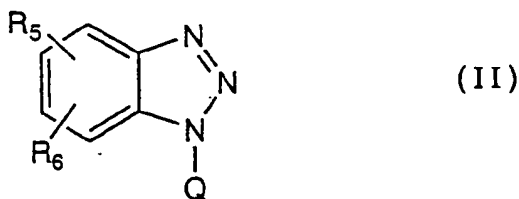
应予说明,(c)成分的配合量可根据器件的形成工艺而最佳化。例如,现在在剥离处理中,可采用浸渍法、喷洒法、搅拌法等任一种方式,但在采用光刻胶用剥离液与基板的接触时间比较长的浸渍法或喷洒法的工艺中,优选使配合量为10~30质量%左右。而在采用光刻胶用剥离液与基板的接触时间比较短的搅拌法的工艺中,优选使配合量为30~50质量%左右。

作为(d)成分的防腐蚀剂,优选为选自芳香族羟基化合物、苯并三唑类化合物和含巯基化合物中的至少1种。

作为上述芳香族羟基化合物,具体地可以举出苯酚、甲酚、二甲苯酚、邻苯二酚(=1,2-二羟基苯)、叔丁基邻苯二酚、间苯二酚、对苯二酚、连苯三酚、1,2,4-苯三酚、水杨醇、对羟基苄醇、邻羟基苄醇、对羟基苯乙醇、对氨基苯酚、间氨基苯酚、二氨基苯酚、氨基间苯二酚、对羟基苯甲酸、邻羟基苯甲酸、2,4-二羟基苯甲酸、2,5-二羟基苯甲酸、3,4-二羟基苯甲酸、3,5-二羟基苯甲酸、没食子酸等。其中,优选使用邻苯二酚、连苯三酚、没食子酸等。芳香族羟基化合物可以使用1种或者2种以上。

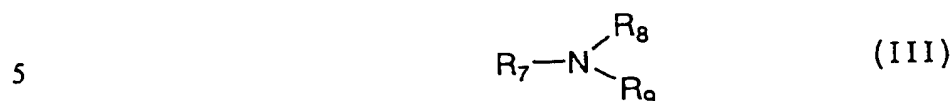
作为上述苯并三唑类化合物,可以举出下述通式(II)表示的苯并三唑类化合物:

25



[式中, R_5 、 R_6 各自独立地为氢原子、取代或非取代的碳原子数1~

10 的烃基、羧基、氨基、羟基、氰基、甲酰基、磺酰烷基或者磺基；Q 为氢原子、羟基、取代或非取代的碳原子数 1~10 的烃基（其结构中也含有酰胺键、酯键）、芳基或下述式（III）表示的基团：



（式（III）中， R_7 表示碳原子数 1~6 的烷基； R_8 、 R_9 各自独立地表示氢原子、羟基或者碳原子数 1~6 的羟烷基或烷氧烷基）。

10 本发明中，上述基团 Q、 R_5 、 R_6 的各定义中，烃基可以是芳香族烃基或脂肪族烃基任一种，可以含有饱和或不饱和的键，还可以是直链或支链任一种。作为取代的烃基，可以举出例如羟烷基、烷氧烷基等。

另外，在形成纯 Cu 布线的基板时，上述通式（II）中，Q 特别优选上述式（III）表示的基团。其中，式（III）中，作为 R_8 、 R_9 ，优选各自独立地选择碳原子数 1~6 的羟烷基或烷氧烷基。

15 另外，上述通式（II）中，Q 优选使用显示出水溶性的基团。具体地说，当基板上具有无机材料层（例如聚硅氧烷膜、无定形硅氧烷膜等）时，从腐蚀性方面考虑，优选氢原子、碳原子数 1~3 的烷基（即，甲基、乙基、丙基、异丙基）、碳原子数 1~3 的羟烷基、羟基等。

20 作为苯并三唑类化合物，具体地可以举出例如苯并三唑、5,6-二甲基苯并三唑、1-羟基苯并三唑、1-甲基苯并三唑、1-氨基苯并三唑、1-苯基苯并三唑、1-羟甲基苯并三唑、1-苯并三唑羧酸甲酯、5-苯并三唑羧酸、1-甲氧基苯并三唑、1-(2,2-二羟基乙基)苯并三唑、1-(2,3-二羟基丙基)苯并三唑、或者作为“IRGAMET”系列由汽巴特殊化学公司销售的 2,2'-{[(4-甲基-1H-苯并三唑-1-基)甲基]亚氨基}双乙醇、2,2'-{[(5-甲基-1H-苯并三唑-1-基)甲基]亚氨基}双乙醇、2,2'-{[(4-甲基-1H-苯并三唑-1-基)甲基]亚氨基}双乙烷、或者 2,2'-{[(4-甲基-1H-苯并三唑-1-基)甲基]亚氨基}双丙烷等。其中，优选使用 1-(2,3-二羟基丙基)苯并三唑、2,2'-{[(4-甲基-1H-苯并三唑-1-基)甲基]亚氨基}双乙

醇、2,2'-{[(5-甲基-1H-苯并三唑-1-基)甲基]亚氨基}双乙醇等。苯并三唑类化合物可以使用1种或者2种以上。

作为上述含巯基化合物,优选为在键合到巯基上的碳原子的 α 位、 β 位的至少1处具有羟基和/或羧基的化合物。作为这种化合物,具体的
5 的优选例可以举出1-硫代甘油、3-(2-氨基苯硫基)-2-羟基丙硫醇、3-(2-羟基乙硫基)-2-羟基丙硫醇、2-巯基丙酸以及3-巯基丙酸等。其中,特别优选使用1-硫代甘油。含巯基化合物可以使用1种或者2种以上。

这些(d)成分可以根据工艺,更详细地说根据所适用的器件来适
10 宜地选择使用。具体地说,有例如以下的场合,当然不应限定于这些场合:

(1)在设置有Al金属层的基板上形成光刻胶图案,把该图案作为掩模,将基板蚀刻后,经过灰化处理等将光刻胶图案剥离,从而形成Al金属布线的场合、

15 (2)在双面金属镶嵌法中,在形成Cu层的基板上,将低介电体膜(SOG膜等)、绝缘膜(SiN层、SiO₂层等)等的Si类层间膜多层叠层,把在其最上层形成的光刻胶图案作为掩模,将低介电体膜、绝缘膜蚀刻后,采用灰化处理等将光刻胶图案剥离,从而在基板上的Cu层上形成通路孔的场合、

20 (3)在双面金属镶嵌法中,把形成上述通路孔之后在残存的多层叠层的最上层上新形成的光刻胶图案作为掩模,只将规定层的低介电体膜、绝缘膜等蚀刻后,采用灰化处理等将光刻胶图案剥离,由此形成连通上述通路孔的布线用的沟(沟槽)的场合。另外,关于双面金属镶嵌法曾提出各种方法,不限于上述所举例的方法。

25 上述(1)的场合,成为剥离对象的残渣物主要是Al类残渣物,作为腐蚀抑制对象的金属布线是Al(包括Al合金)布线。该场合下,从Al布线防腐蚀性的观点考虑,(d)成分特别优选使用芳香族羟基化合物。

上述(2)的场合,作为残渣物主要是通路孔底部产生的Cu类残渣

物,而且作为腐蚀抑制对象同样是以 Cu 类金属为主要对象。该场合下,优选使用苯并三唑类化合物、含巯基化合物。

- (3) 的场合,作为残渣物产生的主要是 Si 类残渣物,作为腐蚀抑制对象的主要是 Cu 类金属。该场合下,优选使用苯并三唑类化合物、含巯基化合物。特别地,从 Si 类残渣物的剥离性考虑,优选将苯并三唑类化合物与含巯基化合物合并使用。应予说明,已知芳香族羟基化合物与水和胺的组合具有提高 Si 类残渣物的剥离性的效果,为了利用该效果,还优选使用芳香族羟基化合物。

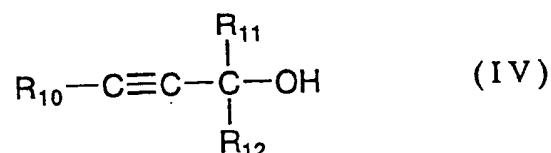
- (d) 成分的配合量,在将上述的芳香族羟基化合物、苯并三唑类化合物和含巯基化合物的各组化合物并用的场合下,优选各配合 0.5 ~ 10 质量%左右,特别优选各配合 1 ~ 4 质量%左右。各化合物的配合量如果少于上述范围,则存在着 Al 和 Cu 易发生腐蚀的问题,而如果过多,效果也不会随着配合量的增加而增大。应予说明,(d) 成分的合计配合量的上限优选为 15 质量%以下。

- (e) 成分为水溶性有机溶剂,可以使用以往常用的溶剂。作为这种水溶性有机溶剂,只要是与水或其他配合成分具有混合性的有机溶剂即可,具体地可以举出二甲基亚砷等亚砷类;二甲基砷、二乙基砷、二(2-羟基乙基)砷、四亚甲基砷等砷类;N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基乙酰胺、N,N-二乙基乙酰胺等酰胺类;N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、N-丙基-2-吡咯烷酮、N-羟甲基-2-吡咯烷酮、N-羟乙基-2-吡咯烷酮等内酰胺类;1,3-二甲基-2-咪唑烷酮、1,3-二乙基-2-咪唑烷酮、1,3-二异丙基-2-咪唑烷酮等咪唑烷酮类;乙二醇、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单丁醚、乙二醇单甲醚乙酸酯、乙二醇单乙醚乙酸酯、二甘醇、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单丁醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、丙二醇单丙醚、丙二醇单丁醚等多元醇类及其衍生物等。其中,优选使用选自二甲基亚砷、二甲基咪唑烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、以及二乙二醇单丁醚中的至少 1 种。(e) 成分可以使用 1 种或者 2 种以上。

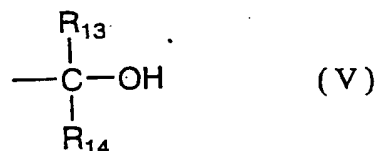
(e) 成分的配合量, 为本发明剥离液中所含有的其他成分的合计配合量的余量。

从提高浸透性的观点考虑, 本发明剥离液中还可以配合作为任意添加成分的在炔醇上加成环氧化物而形成的炔醇·环氧化物加成物。

5 作为上述炔醇, 优选使用下述通式 (IV) 表示的化合物:



10 (式中, R_{10} 为氢原子或下述式 (V) 表示的基团:

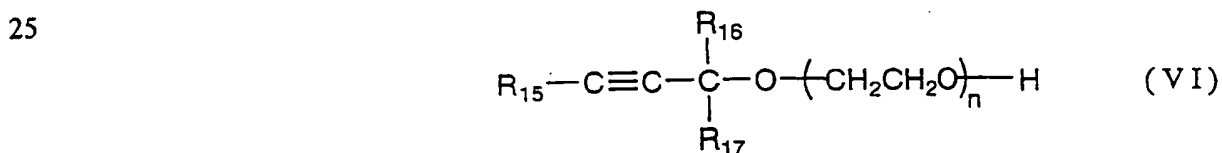


15 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 各自独立地表示氢原子、碳原子数 1~6 的烷基)

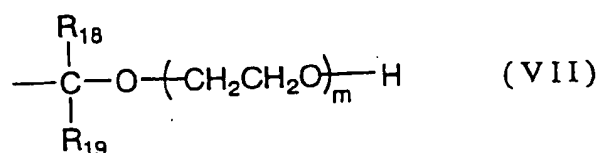
该炔醇优选使用例如作为“萨非诺尔 (Surfynol)”、“奥尔芬 (Olfin)” (以上均为 Air Product and Chemicals Inc. 制) 等系列而销售的。其中, 从其物性方面考虑, 最优选使用“萨非诺尔 104”、“萨非诺尔 82”或其混合物。另外, 也可以使用“奥尔芬 B”、“奥尔芬 P”、“奥尔芬 Y”等。

20 作为上述加成到炔醇的环氧化物, 优选使用环氧乙烷、环氧丙烷或其混合物。

本发明中, 作为炔醇·环氧化物加成物, 优选使用下述通式 (VI) 表示的化合物:



(式中, R_{15} 表示氢原子或下述通式 (VII) 表示的基团:



5 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} 各自独立地表示氢原子、碳原子数1~6的烷基)。

此处， $(n+m)$ 表示1~30的整数，根据该环氧乙烷的加成数，对水的溶解性、表面张力等特性会有微妙的变化。

10 炔醇·环氧化物加成物本身是作为表面活性剂而公知的物质。它们优选使用作为“萨非诺尔”(Air Product and Chemicals Inc.制)系列、或“阿塞齐诺尔(Acetylenol)”(川研精细化学(株)制)系列等而销售的。其中，如果考虑对水的溶解性、表面张力等特性随着环氧乙烷的加成数而变化等，优选使用“萨非诺尔440”($n+m=3.5$)、“萨非诺尔465”($n+m=10$)、“萨非诺尔485”($n+m=30$)、“阿塞齐诺尔EL”($n+m=4$)、“阿塞齐诺尔EH”($n+m=10$)或者它们的混合物。特别优选使用“阿塞齐诺尔EL”与“阿塞齐诺尔EH”的混合物。其中，特别优选使用“阿塞齐诺尔EL”与“阿塞齐诺尔EH”按质量比为2:8~4:6比例的混合物。

通过配合该炔醇·环氧化物加成物，可以提高剥离液本身的浸透性和润湿性。

20 本发明剥离液中配合炔醇·环氧化物加成物的场合，其配合量优选为0.05~5质量%左右，特别优选为0.1~2质量%左右。如果多于上述配合量范围，考虑到气泡的发生，提高润湿性的效果达到饱和，即使进一步增加，也得不到更高的效果，另一方面，比上述范围少的场合，很难获得所要求的充分的润湿性效果。

25 本发明的光刻胶用剥离液可以有利地用于包括负型和正型光刻胶的、且可以用碱水溶液显影的光刻胶。作为这种光刻胶，可以举出(i)含有萘醌二叠氮化合物和线型酚醛树脂的正型光刻胶、(ii)含有经曝光产生氧的化合物、被氧分解后对碱水溶液的溶解性增大的化合物和碱可溶性树脂的正型光刻胶、(iii)含有经曝光产生氧的化合物、具有

被氧分解后对碱水溶液的溶解性增大的基团的碱可溶性树脂的正型光刻胶、以及(iv)含有经曝光产生氧的化合物、交联剂和碱可溶性树脂的负型光刻胶等,但不限于此。

5 本发明的光刻胶用剥离液的使用方式,当在形成导电性金属膜和绝缘膜、进而形成低介电体膜的基板上采用光蚀刻法形成光刻胶图案,把它作为掩模对导电性金属膜和绝缘膜、低介电体膜等选择性地

进行蚀刻,由此形成微细电路之后,分为两种情况:①将光刻胶图案剥离的场合、和②对蚀刻工序后的光刻胶图案进行等离子体灰化处理后,将该等

离子体灰化处理后的变质膜(光刻胶残渣)、金属淀积物等剥离的场合。

10 对于前者的将蚀刻工序后的光刻胶膜剥离的场合,作为其例子,可以举出包括以下工序的光刻胶剥离方法:

(I)在基板上设置光刻胶层的工序、

(II)选择性地使该光刻胶层曝光的工序、

(III)使曝光后的光刻胶层显影,设置光刻胶图案的工序、

15 (IV)将该光刻胶图案作为掩模,对该基板进行蚀刻的工序、以及

(V)用上述本发明的光刻胶用剥离液将蚀刻工序后的光刻胶图案从基板上剥离下来的工序。

另外,对于后者的将等离子体灰化处理后的变质膜、金属淀积物等剥离的场合,作为其例子,可以举出包括以下工序的光刻胶剥离方法:

20 (I)在基板上设置光刻胶层的工序、

(II)选择性地使该光刻胶层曝光的工序、

(III)使曝光后的光刻胶层显影,设置光刻胶图案的工序、

(IV)将该光刻胶图案作为掩模,对该基板进行蚀刻的工序、

(V)对光刻胶图案进行等离子体灰化处理的工序、以及

25 (VI)用上述本发明的光刻胶用剥离液将等离子体灰化处理后的残渣物从基板上剥离下来的工序。

作为金属布线,可以使用铝(Al)类布线或铜(Cu)类布线等。应予说明,本发明中,Cu布线可以是以Cu为主要成分(例如含量在90质量%以上)的含有Al等其他金属的Cu合金布线,也可以是纯Cu布

线。

上述后者的剥离方法中，在等离子体灰化处理，光刻胶残渣（光刻胶变质膜）和对金属膜进行蚀刻时产生的金属淀积物等作为残渣物附着和残存在基板表面上。使这些残渣物与本发明的剥离液接触，将基板上的残渣物剥离除去。等离子体灰化处理本来就是除去光刻胶图案的方法，但经过等离子体灰化处理的光刻胶图案往往有一部分作为变质膜残留下来，本发明对于完全除去这种场合下的光刻胶变质膜特别有效。

光刻胶层的形成、曝光、显影、以及蚀刻处理，均为通常采用的方法，没有特别的限定。

10 应予说明，上述（III）的显影工序、（V）或（VI）的剥离工序之后，也可以进行通常施行的用纯水或低级醇等的漂洗处理以及干燥处理。

另外，根据光刻胶的种类，也可以进行通常对化学增幅型光刻胶施行的属于后曝光焙烤（post exposure bake）的曝光后加热处理。另外，15 也可以在形成光刻胶图案后进行后焙烧。

剥离处理通常采用浸渍法、淋洗法、搅拌法等来进行。剥离时间只要是足以剥离的时间，就没有特别的限定。

应予说明，特别是在使用以铜（Cu）形成金属布线的基板的场合，作为本发明光刻胶剥离液的使用形式，优选可以举出双面金属镶嵌法。20 作为该双面金属镶嵌法的优选例子，具体地可以举出在上述“相关技术领域”中所述的方法，但不限于该方法。

具体实施方式

实施例

25 以下，用实施例更详细地说明本发明，但本发明不受这些实施例的限定。应予说明，只要没有特别指明，配合量以质量%表示。

实施例 1~12、比较例 1~14

将形成 SiO_2 层的硅晶片作为基板（Si 基板），在该基板上形成作为第 1 层的 Al-Si-Cu 层、作为第 2 层的 TiN 膜、作为第 3 层的 P-TEOS

膜(用原硅酸四乙酯成膜的 SiO_2 膜),用旋涂器在其上涂布正型光刻胶 TDUR-P105(东京应化工业(株)制),在 90°C 下进行90秒的预焙烤,形成膜厚 $0.7\text{ }\mu\text{m}$ 的光刻胶层。

- 5 使用 FPA3000EX3(佳能(株)制),通过掩模图案使该光刻胶层曝光,接着在 110°C 下进行90秒的后曝光焙烤处理,用2.38质量%的氢氧化四甲基铵(TMAH)水溶液进行显影,形成 350 nm 孔径的孔图案。接着,在 110°C 下进行90秒的后焙烤,随后进行干蚀刻处理,进而进行灰化处理。

- 10 对于经过上述处理的基板,采用在表1~2所示的光刻胶用剥离液中浸渍处理(70°C ,30分钟)或者搅拌处理(70°C ,2分钟)任一种方法进行剥离处理(处理条件记载于表3中),然后用纯水进行漂洗处理。用SEM(扫描型电子显微镜)进行观察,评价此时的在孔开口的外周部上形成的Si类残渣物的剥离性、孔底部的Al布线的腐蚀状态、以及Si基板内面的Si的腐蚀状态。结果示于表3中。

- 15 应予说明,分别按以下基准评价Si类残渣物的剥离性、Si基板内面的腐蚀状态以及Al布线的腐蚀状态。

剥离性(Si类残渣物)

A: 未看到残渣物(剥离性优良)

B: 残留有残渣物(剥离性不良)

- 20 腐蚀状态(Si基板内面、Al布线)

a: 未看到腐蚀

a': 略有腐蚀

b: 发生腐蚀

表 1

	光刻胶用剥离液 (质量%)					
	(a) 成分	(b) 成分	(c) 成分	(d) 成分	(e) 成分	其他 成分
实施例 1	TBAH (5)	MEA (20)	(20)	d1+d2 (2+3)	NMP (50)	—
实施例 2	TBAH (2.5)	MEA (10)	(20)	d2+d4 (5+2)	NMP (60.5)	—
实施例 3	TPAH (3)	MEA (15)	(15)	d1+d3+d4 (2+3+2)	DMF (60)	—
实施例 4	MTPAH (5)	MEA (25)	(20)	d1+d2+d4 (2+3+2)	DMF (43)	—
实施例 5	MTBAH (2.5)	MMA (22.5)	(15)	d4+d5 (3+2)	DMI (55)	—
实施例 6	TPAH (5)	MMA (25)	(20)	d2+d4 (3+2)	NMP (45)	—
实施例 7	TBAH (8)	MMA (40)	(20)	d1+d3 (2+3)	NMP (27)	—
实施例 8	TPAH (5)	MEA (20)	(40)	d1+d2+d4 (2+3+2)	NMP (28)	—
实施例 9	TBAH (5)	MEA (20)	(40)	d1+d3+d4 (2+3+2)	DMI (28)	—
实施例 10	TPAH (5)	DGA (25)	(38)	d1+d3+d4 (2+3+2)	NMP (25)	—
实施例 11	TPAH (5)	DGA (30)	(35)	d1+d4 (1+1)	NMP (28)	—
实施例 12	TPAH (5)	DGA (40)	(25)	d1+d2+d4 (1+2+2)	NMP (25)	—

表 2

	光刻胶用剥离液 (质量%)					
	(a) 成分	(b) 成分	(c) 成分	(d) 成分	(e) 成分	其他 成分
比较例 1	TBAH (5)	MEA (60)	(20)	d1+d2 (2+3)	NMP (10)	-
比较例 2	TBAH (10)	MEA (20)	(20)	d1+d2 (2+3)	NMP (45)	-
比较例 3	-	MEA (20)	(20)	d1+d2 (2+3)	DMSO (50)	TMAH (5)
比较例 4	-	MEA (16)	(20)	d1+d2+d4 (2+3+2)	NMP (53)	TEAH (4)
比较例 5	-	MEA (20)	(20)	d1+d2+d4 (2+3+2)	NMP (48)	CO (5)
比较例 6	-	DGA (25)	(15)	d1+d2+d4 (2+3+2)	NMP (48)	MTEAH (5)
比较例 7	-	MEA (10)	(20)	d1+d2 (2+5)	DMI (60.5)	DMDEAH (2.5)
比较例 8	-	MEA (9)	(9.76)	-	DMI+DMSO (18+63)	TMAH (0.24)
比较例 9	-	MEA (10)	-	d3 (3)	DMF (87)	-
比较例 10	-	MEA (35)	(32)	-	DEGE (20)	TMAH (3)、 SRB (10)
比较例 11	-	-	(8.0)	-	DEGE (90)	TMAH (2.0)
比较例 12	-	MEA (40)	(28)	-	NMP (30)	TMAH (2.0)
比较例 13	-	MDA (10)	(69)	-	PG (10)	TMAH (1.0)
比较例 14	-	MEA (25)	(10)	-	NMP (57)	TMAH (5)

应予说明,表1和表2中示出的各成分如下。对后述的表4也适用。

- TBAH: 氢氧化四丁基铵
TPAH: 氢氧化四丙基铵
MTPAH: 氢氧化甲基三丙基铵
5 MTBAH: 氢氧化甲基三丁基铵
TMAH: 氢氧化四甲基铵
TEAH: 氢氧化四乙基铵
CO: 胆碱
MTEAH: 氢氧化甲基三乙基铵
10 DMDEAH: 氢氧化二甲基二乙基铵
MEA: 单乙醇胺
MMA: N-甲基乙醇胺
MDA: N-甲基二乙醇胺
DGA: 2-(2-氨基乙氧基)乙醇
15 d1: 2,2'-{[(4-甲基-1H-苯并三唑-1-基)甲基]亚氨基}双
乙醇(「IRGAMET 42」)
d2: 连苯三酚
d3: 没食子酸
d4: 1-硫代甘油
20 d5: 邻苯二酚
SRB: 山梨糖醇
NMP: N-甲基-2-吡咯烷酮
DMF: N,N-二甲基甲酰胺
DMI: 1,3-二甲基-2-咪唑烷酮
25 DMSO: 二甲基亚砷
DEGE: 二乙二醇单乙醚
PG: 丙二醇

表 3

	Si 类残 渣物的剥 离性	Si 基板内 面的腐蚀 状态	Al 布线的 腐蚀状态	剥离工序的处理条件
实施例 1	A	a	a	70℃ - 30min(浸渍法)
实施例 2	A	a	a	70℃ - 30min(浸渍法)
实施例 3	A	a	a	70℃ - 30min(浸渍法)
实施例 4	A	a	a	70℃ - 30min(浸渍法)
实施例 5	A	a	a	70℃ - 30min(浸渍法)
实施例 6	A	a	a	70℃ - 30min(浸渍法)
实施例 7	A	a	a	70℃ - 30min(浸渍法)
实施例 8	A	a	a	70℃ - 2min(搅拌法)
实施例 9	A	a	a	70℃ - 2min(搅拌法)
实施例 10	A	a	a	70℃ - 2min(搅拌法)
实施例 11	A	a	a	70℃ - 2min(搅拌法)
实施例 12	A	a	a	70℃ - 30min(浸渍法)
比较例 1	A	a	a'	70℃ - 30min(浸渍法)
比较例 2	A	b	a	70℃ - 30min(浸渍法)
比较例 3	A	b	b	70℃ - 30min(浸渍法)
比较例 4	A	b	b	70℃ - 30min(浸渍法)
比较例 5	A	b	b	70℃ - 30min(浸渍法)
比较例 6	A	b	b	70℃ - 30min(浸渍法)
比较例 7	A	b	b	70℃ - 30min(浸渍法)
比较例 8	B	a	b	70℃ - 30min(浸渍法)
比较例 9	B	a	a	70℃ - 30min(浸渍法)
比较例 10	A	b	b	70℃ - 30min(浸渍法)
比较例 11	B	a	b	70℃ - 30min(浸渍法)
比较例 12	A	b	b	70℃ - 30min(浸渍法)
比较例 13	A	b	b	70℃ - 30min(浸渍法)
比较例 14	B	a	b	70℃ - 30min(浸渍法)

进而,对于作为(e)成分的芳香族羟基化合物、苯并三唑类化合物以及含巯基化合物的组合效果的差异,在下述实施例中进行确认。

实施例 13~19

[基板 I]

5 使用与上述实施例 1~12 同样地制作的经过处理的基板。

向作为(a)成分的氢氧化四丙基铵(TPAH)5质量%、作为(b)成分的单乙醇胺(MEA)20质量%、(c)成分40质量%、以及作为(e)成分的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)30质量%中,配合下述表4所示的(d)成分5质量%,在这样形成的光刻胶用剥离液中对该经过处理的基板进行浸渍处理(70℃,30分钟),进行剥离处理后,用纯水进行漂洗处理。用SEM(扫描型电子显微镜)进行观察,评价此时的在孔侧壁上形成的Al类残渣物的剥离性、在孔开口的外周部上形成的Si类残渣物的剥离性、孔底部的Al布线的腐蚀状态、以及硅晶片内面的Si的腐蚀状态。结果示于表5中。应予说明,表4中示出的d1、d2、d4分别

10 与表1中所用的简写符号具有相同含义。

15

[基板 II]

使用形成SiO₂层的硅晶片作为基板(Si基板)、并在该基板上形成膜厚0.5μm的Cu层的Si基板(基板II)。对于该基板II,与上述使用基板I的场合同样地进行剥离处理后,用纯水进行漂洗处理。用SEM(扫描型电子显微镜)进行观察,评价此时的Cu层的腐蚀状态。结果示于表5中。

20

应予说明,表5中示出的剥离性(Al类残渣物、Si类残渣物)、腐蚀状态(Si基板内面、Al布线、Cu层)的评价结果表示以下含义。

剥离性(Al类残渣物、Si类残渣物)

25 ○: 完全剥离

○: 几乎完全剥离,但存在有导致器件障碍程度的残渣物,要想完全除去还需要时间

腐蚀状态(Si基板内面、Al布线、Cu层)

○: 完全观察不到腐蚀

○：未见有导致器件障碍程度的腐蚀

△：极少发生腐蚀

应予说明，这些评价与实施例 1～12 中所采用的评价基准不同，相当于将实施例 1～12 中的评价 A（剥离性评价）和 a（腐蚀状态的评价）

5 的等级进一步细化。

表 4

	(d) 成分		
	苯并三唑类化合物	芳香族羟基化合物	含巯基化合物
实施例 13	d1 (2)	d2 (3)	—
实施例 14	d1 (2)	—	d4 (3)
实施例 15	—	d2 (3)	d4 (2)
实施例 16	d1 (2)	d2 (1)	d4 (2)
实施例 17	d1 (5)	—	—
实施例 18	—	d2 (5)	—
实施例 19	—	—	d4 (5)

表 5

	基板 I				基板 II
	Al 类残渣物的剥离性	Si 类残渣物的剥离性	Al 布线的腐蚀状态	Si 基板内面的腐蚀状态	Cu 层的腐蚀状态
实施例 13	○	○	○	○	○
实施例 14	○	○	○	○	○
实施例 15	○	○	○	○	○
实施例 16	○	○	○	○	○
实施例 17	○	○	△	○	○
实施例 18	○	○	○	○	○
实施例 19	○	○	○	○	○

如上所述,根据本发明,可以获得这样一种光刻胶用剥离液,在最近的用于形成微细化、多层化的半导体、液晶显示元件的光蚀刻技术中,该剥离液对于 Al 或 Cu、进而对于其它金属布线的防腐蚀性、以及对于光刻胶膜和灰化残渣物的剥离性优良,同时,在设置有绝缘膜(SiO_2 膜等)、低介电体膜(SOG 膜等)等 Si 类层间膜的基板上形成金属布线的过程中,对于来自这些 Si 类层间膜的 Si 淀积物的剥离性和对于基板(特别是 Si 基板内面)的防腐蚀性皆优良并能使其达到良好的平衡。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.